

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

• BLACK BORDERS

- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS

- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



① 日本国特許庁

公開特許公報

特 許 願

昭和47年2月29日

特許庁長官 井 土 武 久 殿

1. 発明の名称 セツチヤクザイ
接 着 剤
2. 発 明 者 ヨシカイトウオウチヨウ ミツビシユカ
住 所 三 菱 物 産 有 限 公 司 三 菱 物 産 有 限 公 司
氏 名 佐 藤 清 二 郎 (ほか4名)
3. 特許出願人
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目3番1号
名 称 (615) 三菱物産株式会社
(氏名)
代 表 者 佐 藤 清 二 郎
4. 代 理 人 〒107
住 所 東京都港区赤坂一丁目9番15号
日 本 自 由 車 会 館
氏 名 (6078) 井 土 武 久 氏 島 平 吉
電 話 5 8 5 5 2 5 6 (ほか1名)



①特開昭 48-89236

④公開日 昭48:(1973)11 21

②特願昭 47-20224

②出願日 昭47:(1972)2.29

審査請求 未請求 (全8頁)

庁内整理番号

⑤日本分類

6737 48

24 J64

6692 48

250C111.212

7188 45

260C111

明 細 書

1. [発明の名称]

接 着 剤

2. [特許請求の範囲]

接着剤成分として、(1) 55～94.5重量%のエチレンと(2) 5～35重量%の酢酸ビニルと(3) 0.5～10重量%のグリシジルエステルとよりなるエチレン-酢酸ビニル-グリシジルエステル三元共重合体を含むことを特徴とする接着剤。

3. [発明の詳細な説明]

本発明はエチレン・酢酸ビニル・グリシジルエステル三元共重合体を接着成分として含有する接着剤に関する。

近年各種樹脂を応用した接着剤が製造され、多岐にわたる用途に対し優れた性能を示すにいたつ

ているが、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂はその非極性的な性質のため接着が困難であり、ポリオレフィン樹脂に対する接着剤として未だ充分満足し得るものは得られていない。

更に、強度上昇、軽量化、断熱、防音等の効果を得るためにポリオレフィン等の樹脂と金属、木材、繊維等との積層物あるいは複合材料が数多く開発されつつあるが、これらはいずれも樹脂と基材との接着が技術上の課題であり、ポリオレフィン樹脂と基材間の接着剤あるいはポリオレフィンそのものの接着性向上が望まれる。

本発明の目的は金属、木材、繊維、樹脂等の無機あるいは有機物質用の接着剤、特にポリオレフィンに対する接着性が高く、それ故に、ポリエチ

レン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂相互を、または、それらのポリオレフィン樹脂と金属、木材、繊維、樹脂等の無機あるいは有機物質とを強い接着力で接合することのできる熱可塑性接着剤を提供することである。

上記本発明の目的は、55～94.5重量%のエチレンと5～35重量%の酢酸ビニルと0.5～10重量%のグリシジルエステルとよりなるエチレン・酢酸ビニル・グリシジルエステル三元共重合体を接着剤として使用することにより達成される。

高圧法ポリエチレンの接着性を改良して接着剤として使用できるようにする方法として特公昭46-4752に示される如く高圧法によつてポリエチレンを製造する際あらかじめエチレンにア

とが知られており、製品中に未反応グリシジルエステルモノマーが残存することは特に食品分野等への使用には好ましくない。そればかりでなく大量のグリシジルエステルを通常の高圧法ポリエチレンを製造する方法で管状反応器により共重合させようとするるとグリシジルエステルの速い反応速度のために反応管が閉塞して共重合体の製造を進めること自体できなくなってしまう。

エチレン・グリシジルエステル二元共重合体を接着剤として使用しようとする試みは、これらの点からも制約をうける。

本発明によれば、エチレンとグリシジルエステルの外に、第3共重合体として酢酸ビニルを共重合させたエチレン・酢酸ビニル・グリシジルエステル三元共重合体が、特にポリエチレン、ポリプ

特開 昭48-09236 (2)

クリル酸あるいはメタクリル酸のグリシジルエステル等、モノマー中にエポキシ基を持つビニルモノマーを添加共重合する方法が知られている。

しかしながら、本発明者らの研究によれば、エチレンとグリシジル^{エステル}との共重合体はポリエチレンに比較し接着力の上昇は認められるが、用途によつては接着力は未だ不十分であり、特にポリオレフィン等難接着性物質に対する接着力は満足すべきものではない。また、エチレンにグリシジルエステルを共重合させてポリエチレンの接着力の上昇を図るためには多数のグリシジルエステルを共重合させねばならないが、この場合、生成した共重合体中には未反応残存共単量体が、共重合体のグリシジルエステル成分の含有量に比例して多くなる。一般にグリシジルエステルは毒性であると

チチ加入

ロピレン等の難接着性ポリオレフィン樹脂の接着剤として極めて優れた接着性を示すことが明らかにされた。更に驚くべきことには、共重合体中のグリシジルエステル成分の含量は10重量%以下のような少量、特に2～5重量%のような、エチレン・グリシジルエステル二元共重合体では、エチレン重合体の接着性を殆んど改良できないような少量で、充分満足すべき程度の接着性を有することがわかつたのである。

特公昭45-21391にはエチレン・ビニルエステル・グリシジルエステル三元共重合体が記載されているが、該特公昭45-21391の発明は、エチレン・ビニルエステル・グリシジルエステル三元共重合体を合わせガラスの中間膜として使用するものであつて、第3の共重合成分とし

てビニルエステルを含有することにより、エチレン・グリシジルエステル共重合体のガラスに対する接着性を改善するものではない。ビニルエステル成分は、共重合体の透明性を改善するために含有されているものである。

本発明において、第3の共重合成分として酢酸ビニルを含有せしめることによりエチレン・グリシジルエステル二元共重合体の接着性が上昇する理由は明らかではないが、5%以上のビニルエステルが共重合することにより生成共重合体中のエポキシ基とビニルエステル基とが何らかの相互作用を起すことにより接着力に対し相乗効果が生じたことによるものと考えられる。

本発明のポリオレフィン樹脂用接着剤に使用される三元共重合体の組成は、重複してグリシジ

この傾向はビニルエステルが共存する場合の方がより強い。これらの観点からも、グリシジルエステルの含有量は2~5重量%が好適である。

また、ビニルエステルは前述の如く5重量%以上共重合させることにより、初めて接増強度の相乗効果をもたらすものであり、それ以上の含有量は用途により決定される。しかしながら35重量%以上のビニルエステルを共重合させた場合にはグリシジルエステルの連鎖移動効果と相俟つてもはや分子量の調整は困難となり実質的には製造不可能となる。これらの理由により本発明において特定するグリシジルエステル、ビニルエステル含有量の範囲が必要である。

本発明の接着剤に使用されるエチレン・酢酸ビニル・グリシジルエステル三元共重合体は通常の

ルエステルを0.5%~10%、ビニルエステルを5%~35%含有し残りがエチレンである。

共重合体中のグリシジルエステルの含有量が、0.5重量%より少ない場合は、ポリオレフィン樹脂に対し満足すべき接着を示さない。0.5重量%以上の含有量では、接着力だけの観点からすれば多ければ多い程よく、その含有量の上昇に比例して接着力の増加をもたらすが、10重量%以上含有せしめる場合には、共重合体の製造上好ましくない結果を生じる。

即ち重合体中に10%以上のグリシジルエステルを含有させ得るだけのモノマーを反応系内に添加した場合グリシジルエステルとエチレンとの共重合速度の相違のために反応系は極めて不安定となり、しばしば反応器の閉塞を起すことになる。

高圧法ポリエチレン製造施設をそのまま使用して製造することができる。管型反応器及び槽型反応器(オートクレーブ)の何れをも使用することができるが、比較的低いグリシジルエステル含量の共重合体で高い接着力の共重合体を得るには、管型反応器の方が適している。なぜならば、管状反応器で得られる共重合体の方が槽型反応器で得られる共重合体よりも高い接着力を有するからである。その理由は明らかではないが、槽型反応器で得られる共重合体は均一な割合でグリシジルエステルを含有するのに対し管型反応器で得られる共重合体はグリシジルエステル含量の高い部分と低い部分があり、この高含量の部分の存在により高い接着性を示すものと思われる。

圧力500kg/cm²以上好ましくは1000kg/cm²

以上4000 kg/cm²以下の圧力、反応温度100℃以上400℃以下の条件で管型あるいは槽型反応器を使用し、反応開始剤及び必要な場合には連鎖移動剤を含むエチレン、グリシジルエステル、ビニルエステルの混合物を通常の高压法ポリエチレン製造法と同様の操作にて反応を行なわせることができる。

特に管状反応器で重合を実施する場合には、グリシジルエステルをそのまま使用すると、重合管の閉塞を招き、連続して共重合体を製造することはできないが、あらかじめグリシジルエステル溶液に100 ppm ~ 1000 ppmの重合防止剤を混入させた溶液にして重合を行なえば、連続して共重合体を製造することができる。管状反応器の閉塞は光及び熱重合性のあるグリシジルエステルが

止剤として使用されているもののうちで、核置換フェノールおよびビスフェノールであり、この場合各フェノール系核中にはヒドロキシ、カルボキシ、カルボニル、ニトロ、アミノ、アミノ低アルキル、低アルキルアミノ、低アルキル、低アルケニル及び低アルコキシ基から構成される群から選定した置換分が少くとも1個含まれる。特にフェノール系核上の置換分がメチルイソプロピル、ビニル、ヒドロキシ^ル基が良好である。具体的には2,4,6-トリメチルフェノール、2,5ジイソプロピルフェノール、ハイドロキノンが特に好適である。

本発明に於て使用されるグリシジルエステルとはアクリル酸またはメタクリル酸あるいはエタクリル酸のグリシジルエステルである。

特開 昭48-39236 (4)
反応器に入る迄に重合し、きわめて流動性の悪いグリシジルエステルのホモポリマーを生成することにより発生するものと考えられる。従つて、反応器に入る迄は重合を抑制し、反応器内にて効力を失う程度の重合防止剤をグリシジルエステルに混入することにより反応器の閉塞を防止し連続して共重合体を製造することができる。重合防止剤の添加量は100 ppm ~ 1000 ppmが好適であり、200 ~ 500 ppmが特に好ましい。100 ppm以下では、重合防止効果が小さく、安定して共重合体を得ることが難しく、1000 ppm以上重合防止剤を加えると重合防止剤の反応抑制効果のためにかえつて反応が不安定になる。又重合防止剤は毒性が強いためできるだけ少ない方が好ましい。ここで言う重合防止剤とは、一般に酸化防

また本発明にて使用される反応開始剤としては分子状酸素、有機過酸化物、アゾ化合物等従来知られている高压法ポリエチレン製造用開始剤いずれも有効である。さらに本発明にて使用される連鎖移動剤は反応開始剤同様高压法ポリエチレン製造に使用される連鎖移動剤いずれも有効である。

通常使用される反応開始剤及び連鎖移動剤の具体例を例示すれば次の通りである。

反応開始剤：

分子状酸素、過酸化水素、過酸化ラウロイル、過酸化ジプロピオニル、過酸化ベンゾイル、過酸化ジ第3ブチル、第3ブチルヒドロパーオキシド、過酸化トリメチルヘキサノイル、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、第3ブチルパーアセテート、及び第3ブチルパーイソブチレートを含む

含する過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾイソブチルバレロニトリルを包含するアゾ化合物等。

連鎖移動剤：

エタン、プロパン、ブタン、ヘブタン、ヘキサ、ペンタンのようなパラフィン炭化水素；プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、3-メチルブテン-1のような α -オレフィン；ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、 α -ブチルアルデヒドのようなアルデヒド類；アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソプロピルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソプロピルケトンのようなケトン類；芳香族炭化水素；塩素化炭化水素等。

本発明により得られる3元共重合体は熱可塑性

ジエチレントリアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、 α -メチルベンジルアミン、トリメチルアミノメチルフェニール、及び三弗化硼素アミン等のようなポリアミン類；ピペリジン及びピリジンのような複素環状アミン類；メタフェニレンジアミン及びジアミノフェニルスルホン等のような芳香族アミン類；無水マレイン酸、ヘキサヒドロフタル酸無水物、ドラシルコハク酸無水物等のような酸無水物。

この様に接着に対し各種の手法が採用できることにより、本3元共重合体の用途が極めて広くその工業的価値は高い。

即ち、本発明の接着剤はポリオレフィンとの接着力が特に強く、ポリオレフィン樹脂とポリオレフィン樹脂の複合体ポリオレフィン樹脂とアルミ

であること、溶剤に可溶であること等の性質を利用することにより用途に従い各種の使用方法が可能である。即ち高圧法ポリエチレン同様フィルム成形性は極めて良く得られるフィルムを被接着物質間におき加熱接着することが可能であり、またホットメルト法による接着も有効である。更には酢酸ビニル含有量、メルトインデックスを調整することにより、トルエン、キシレン等の溶剤に容易に溶解することより、溶液接着剤あるいはこれらの溶剤又は共重合体を水中に分散させた水性エマルジョン接着剤としても使用可能である。またエポキシ樹脂用硬化剤等の使用により化学架橋も可能である。エポキシ樹脂の硬化剤として既に知られた多くの化合物は何れも使用できる。これらの硬化剤の具体例をあげれば次の通りである。

ニウム及び鉄等のような金属との複合体、例えば、アルミニウムサンドイッチ板、電線被覆用アルミニウム-ポリエチレン複合箔、ポリエチレン内面被覆銅管；ポリエチレンとナイロンとの複合体、例えばコンテナバッグ；等のような、ポリオレフィン又はポリオレフィンと他の基材とからなる複合体例えばポリエチレン-ポリプロピレン二層ラミネーション又はポリエチレン-テトララミネーション用の接着剤として特に有用であるばかりでなく、木材と木材との接着剤例えば合板用接着剤、あるいは金属と金属例えばアルミニウムとアルミニウムの接着剤、などのポリオレフィン以外の物質どうしにも優れた接着性を示す。

またポリオレフィン樹脂の印刷性、接着性改良剤としてポリオレフィン樹脂に配合して使用する

こともできる。

次に本発明の実施例と比較例をあげ本発明の奏する効果を具体的に説明する。

実施例 1

(1) エチレン共重合体の製造

内径5mm長さ42mmの管型反応器にエチレンを32.5kg/Hr、酢酸ビニルを5.3kg/Hr、ハイドロキノンを含むグリシジルメタアクリレート0.37kg/Hr及び重合開始剤として吸着を導入し、圧縮機にて2400kg/cm²に圧昇した。反応温度をジャケット熱媒温度で調整し、最高温度が266℃になる様に調整しながら連続的に重合した。得られた共重合体は分り器にて未反応ガスと分離され系外に取出される。酢酸ビニル含量が16.1重量%、グリシジルメタアクリレート含量

配(1)と同じ方法で接着強度を測定した。剝離強度は19.3kg/inであり接着強度は良好であった。

(1) 厚さ2mmのステンレス板と厚さ0.5mmのポリエステル(線状)との間に厚さ1mmの上記(1)によつて製造された3元共重合体を挿入し上記(1)と同じ方法で剝離強度を測定したところ、23.7kg/cm²であり、接着力試験はポリエステルの基材が切れた。

比較例 1~3

エチレン、酸素、重合防止剤を含むグリシジルエステル及び検付する第三共重合体及び必要ならば反応調整剤の混合物を圧縮機にて所定の圧力まで昇圧し、内径5mm長さ42mmの管型反応器に導入し、ジャケット熱媒温度にて、反応温度を調整

が5.8重量%、エチレンが78.1重量%の3元共重合体が転化率16.8%の割合で得られ、そのメルトインデックスは3.9dg/minであつた。

(2) 接着強度の測定

(1) 厚さ2mmの銅板と厚さ2mmのポリプロピレンシートとの間に厚さ2mmの上記(1)によつて製造された3元共重合体を挿入し、温度165℃、圧力1kg/cm²にて2分間ホットプレスし、巾1インチの試験片を作成し、オートグラフ剝離試験機にて剝離強度を測定したところ15.6kg/inであり、接着強度は良好であつた。

(2) 厚さ2mmのエチレン-プロピレン-ノルボルネン三元共重合体による加硫ゴムと厚さ1.5mmの硬質塩化ビニル樹脂の間に厚さ2mmの上記(1)によつて製造された3元共重合体を挿入し、上

しながら連続的に重合する。得られた重合体は分り器にて未反応ガスと分離され系外に取出される。得られた結果は表1に取纏め示した。

実施例 2

比較例1~3と全く同様の方法にて重合を行なつた。

結果は表1に取纏められている。

比較例1~3と実施例2とを比較することにより、エチレン-酢酸ビニル-グリシジルエステル共重合体が特に接着性に優れることがわかる。

表 1

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 2
供給エチレンガス量 kg/Hr	32.5	32.5	32.5	32.5
供給グリシジルメタクリレート量 kg/Hr	0.37	0.37	0.37	0.37
ハイドロキノン添加量 (X1) ppm	200	200	200	200
第三成分名	アクリル酸エチル	メタクリル酸 メチル	アクリル酸 n-ブチル	酢酸ビニル
供給量 kg/Hr	0.39	0.35	0.42	1.6
反応最高温度 ℃	263	258	265	266
反応圧力 kg/cm ²	2400	2400	2400	2400
反応開始剤	炭素	炭素	炭素	炭素
転化率 %	17.5	18.2	18.6	19.7
マルチインデックス dg/min	4.8	5.2	4.5	4.8
グリシジルメタクリレート含有量 重量%	5.5	5.3	5.8	4.9
第三成分含有量 重量%	5.2	5.1	5.8	5.3
接着力 kg/in ² (X2)	18	12	16	43

X1 グリシジルエステルに対するモル濃度

X2 厚さ 5 mm の高密度ポリエチレン板の中間に厚さ 2 mm の樹脂を挿入し、温度 150℃

圧力 5 kg/cm² にてプレス後 1 in の試験片を作製し、接着力を測定した。

比較例 4 ~ 9

エチレン、炭素及び場合により共単量体、反応調整剤の混合物を比較例 1 ~ 3 と同じ方法にて重合を行なった。得られた結果は表 2 に取纏めた。

実施例 3 ~ 6

実施例 2 と全く同様の方法にて重合を行なった。結果はいずれも表 2 に取纏め示した。

実施例 7, 8

反応器が内容積 1.5 l の攪拌機付オートクレーブを使用する他は、比較例と同様の方法にて重合した。

表 2 より、エチレンの単独重合 (比較例 4) よりもエチレン-グリシジルメタアクリレート共重合体 (比較例 6, 7) エチレン-酢酸ビニル共重合体 (比較例 5) の方が接着力に優れているが、

エチレン-酢酸ビニル-グリシジルメタアクリレート 3 元共重合体の方が更に接着力は増加すること、酢酸ビニル含有量が 5 % 以上となることにより飛躍的に接着力の増加がみられる (実施例 3 ~ 8) こと、従来困難であつたアルミニウムと高密度ポリエチレンの接着が可能になつたこと (実施例 3 ~ 8)、本発明の 3 元共重合体は更に合板第 2 種の接着剤としても使用できること (実施例 4) エンジニアリング樹脂であるナイロンの接着も可能であること (実施例 3, 4, 7)、管型槽型いずれの反応器にても同様の接着力を有する共重合体が得られること等が明らかである。

	比較例 4	5	6	7	8	9	実施例 8	4	5	6	7	8
反 応 器	管状	管状	管状	管状	管状	管状	管状	管状	管状	管状	槽型	槽型
供給エチレンガス量 kg/Hr	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5
供給酢酸ビニル量 kg/Hr	—	5.7	—	—	1.1	1.1	1.6	5.3	8.0	5.4	5.6	5.7
供給グリシジルメタクリレート量 kg/Hr	—	—	0.16	0.37	0.15	0.41	0.40	0.37	0.34	0.42	0.18	0.30
バイトロキノン添加量 $\times 1 \text{ ppm}$	—	—	200	200	200	200	200	200	200	200	150	150
反応(最高)温度 $^{\circ}\text{C}$	273	265	268	270	272	265	266	266	258	262	242	240
反 応 圧 力 kg/cm^2	2400	2400	2400	2400	2400	2400	2400	2400	2400	2400	2100	2100
反 応 開 始 剤	酸素	酸素	酸素	酸素	酸素	酸素	酸素	酸素	DTBP ^{X5}	酸素	DTBP	DTBP
転 化 率 %	23.5	19.8	18.7	17.8	20.9	19.7	19.7	16.8	16.1	15.8	15.2	15.2
メルトインデックス dg/min	4.2	5.1	4.8	4.7	3.7	4.3	4.8	3.9	7.0	8.8	4.2	6.3
酢酸ビニル含有量 重量%	—	16.3	—	—	3.4	3.6	5.3	16.1	21.2	16.2	15.8	15.3
グリシジルメタクリレート含有量 重量%	—	—	2.7	5.5	2.2	5.8	5.9	5.8	5.5	7.0	3.0	5.1
接 着 強 度 $A \times 2 \text{ kg/in}$	0	5	7	9	8	14	45	42	46	48	38	41
接 着 強 度 $B \times 3 \text{ g/2cm}$	0	300	1050	1550	—	2250	5300	5950	—	6200	5150	—
接 着 強 度 $C \times 4 \text{ kg/cm}^2$	4.8	4.4	—	5.1	—	5.8	—	9.3	—	—	—	8.7

*1 グリシジルエステルに対するモル濃度

*2 厚さ 0.5 mm のアルミニウム板と厚さ 5 mm の高密度ポリエチレンとの中間に厚さ 2 mm の樹脂を挿入し温度 150 $^{\circ}\text{C}$ 圧力 5 kg/cm^2 にてプレス後巾 1 インチの試験片を作成し剝離強度を測定した。

*3 厚さ 50 μ のナイロンフィルムとの中間に厚さ 100 μ の樹脂を挿入し温度 165 $^{\circ}\text{C}$ 圧力 10 kg/cm^2 にてプレス後巾 2 cm の試験片にて剝離強度を測定した。

*4 ラワン材を使用し厚さ 50 μ の樹脂フィルムを温度 140 $^{\circ}\text{C}$ 圧力 30 kg/cm^2 にてプレス接着後 JAS 規格温冷水浸漬試験により接着強度を測定した。

*5 過酸化ジ第 3 ブチル

5. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1通
(2) 委 任 状 1通

6. 前記以外の発明者または代理人

(1) 発 明 者

住所 ヨツカイチ トウホウチヨウ
三重県四日市市東邦町 1 番地
ミツビシユカ ケンキョウジョナイ
三役油化株式会社技術開発第 2 研究所内
氏名 スギ モト マツ オ
杉 本 俣 男

住所 同 上
氏名 シマ タ ケ オ
加 田 武 雄
住所 ヨツカイチ トウホウチヨウ
三重県四日市市東邦町 1 番地
ミツビシユカ ケンキョウジョナイ
三役油化株式会社技術開発第 2 研究所内
氏名 イシ サキ ヨシ ヒロ
石 崎 英 弘

住所 同 上
氏名 カン オ アキラ
俣 郎 草

(2) 代 理 人

住所 東京都港区赤坂 1 丁目 9 番 15 号
日 本 目 岐 成 会 社
氏名 (7367) 井 堀 士 栄 坂 久 良

